Ueber das

tertiäre Phosphin, Arsin und Stibin des Para-Xylols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Alfred Schaeuble

aus St. Blasien (Baden).

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Einleitung.

Die Darstellungsarten der tertiären Phosphine, Arsine und Stibine der Fettreihe sind schon seit langer Zeit bekannt.

Die Phosphine sind hauptsächlich von Thénard und A. W. Hofmann, die Arsine von Cahours und Hofmann, die Stibine von Landolt, Loewig und Schweizer dargestellt und untersucht worden.

Die Hauptdarstellungsmethode der tertiären Phosphine und Arsine rührt von A. W. Hofmann her. Er lässt hierbei Zinkalkyl auf Phosphortrichlorid einwirken:

$$3Zn(CH_3)_2 + P \cdot Cl_3 = 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2.$$

Schon im Jahre 1846 stellte Thénard die tertiären Phosphine der aliphatischen Reihe durch Einwirken von Phosphorkalcium auf Alkyljodid dar.

Ferner können sie sich auch analog der Darstellungsweisen der Amine direkt aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodiden bilden. Besonders entstehen sie neben Phosphoniumverbindungen beim Erhitzen von Alkohol mit Phosphoniumjodid im zugeschmolzenen Rohr auf 160° C. Intermediär bildet sich Jodalkyl, das alsdann auf den Phosphorwasserstoff einwirkt. Durch Kalilauge werden die tertiären Phosphine in Freiheit gesetzt, während die Phosphoniumjodide nicht angegriffen werden.

Tertiäre Arsine können sich, ausser nach der oben schon angeführten Darstellungsweise aus Zinkalkyl und Arsentrichlorid, noch beim Erwärmen von Arsennatrium mit Alkyljodiden bilden:

$$Na_3As + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

Tertiäre Stibine dagegen entstehen beim Erhitzen von einer Legirung aus Antimon und Kalium mit Alkyljodiden.

Auch aromatische Phosphine sind von A. W. Hofmann dargestellt worden.

Er nahm an Stelle von Halogenalkylen Benzylchlorid:

$$2C_6H_5 \cdot CH_2Cl + PH_3 \cdot HJ + ZnO =$$
$$P(CH_2C_6H_5)_2H \cdot HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Hier ist aber das aromatische Radikal durch die CH_2-Gruppe an den Phosphor gebunden, es können daher diese Verbindungen als Brücke zu den wahren aromatischen Phosphinen betrachtet werden.

Die Darstellungsarten von tertiären Phosphinen, Arsinen und Stibinen mit rein aromatischen Radikalen wurde erst später von A. Michaelis aufgefunden. Es sind tertiäre Verbindungen genannter Elemente sowohl mit gleichen, als gemischten Radikalen in grosser Anzahl dargestellt worden.

Zu denen mit gleichen Radikalen gelangt man nach verschiedenen Methoden.

A. Michaelis und Gleichmann[1]) stellten das Triphenylphosphin durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol dar:

$$C_6H_5 \cdot PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na =$$
$$(C_6H_5)_3P + 2NaCl + 2NaBr.$$

[1]) Berichte XV, 2876.

Michaelis und La Coste[1]) erhielten das Triphenylarsin durch rasches Erhitzen von Monophenylarsenoxyd auf 180—200 ° C.:

$$3C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$$

In analoger Weise suchten sie zu dem Ortho- und Paratritolylarsin zu gelangen. Es trat auch beim Erhitzen der beiden Monotolylarsinoxyde eine Abspaltung von arseniger Säure ein. Jedoch konnte nur die Paraverbindung isolirt werden, während die Orthoverbindung als Harz zurückblieb.

In demselben Jahre, in welchem Gleichmann das Triphenylphosphin aus Phosphenylchlorid, Brombenzol und Natrium erhielt, wurde von Michaelis und Reese[2]) das Triphenylphosphin nach einer anderen Methode gewonnen. Sie wandten hierbei eine der Fittig'schen ähnliche Synthese zur Darstellung höherer Homologen des Benzols an, die durch Behandeln eines Gemisches von bromirtem Kohlenwasserstoff mit Natrium in Aetherlösung die Alkylgruppe in das Benzol einführt.

An Stelle des Halogenalkyls setzten sie ein Metallchlorid.

3 Moleküle des bromirten Kohlenwasserstoffs und ein Molekül des betreffenden Metallchlorids traten alsdann in Wechselwirkung entsprechend der Formel:

$$3C_6H_5Br + PCl_3 + 6Na = (C_6H_5)_3P + 3NaCl + 3NaBr.$$

Nach dieser jetzt allgemein angewandten Methode sind von Michaelis und seinen Schülern eine grosse Anzahl tertiärer Phosphine, Arsine und Stibine dargestellt worden, so das Triphenylphosphin[3]), das Triphenylarsin[4]), das Triphenylstibin[5]), das p-o-

[1]) Annalen 201, 237.
[2]) Berichte XV, 1610.
[3]) Berichte XV, 1610.
[4]) Annalen 201, 237.
[5]) Annalen 233, 43.

und m-Tritolylstibin [1]), das p-Tritolylarsin [2]), das m-Tritolylarsin [3]), das p-Tritolylphosphin [4]), das p-Ditolylchlorphenylphosphin [5]), das m-Trixylylphosphin-arsin und -stibin [6]) das Trimesitylphosphin-arsin und -stibin [7]), das p-Trianisylarsin und p-Triphenetylarsin [8]).

Da die tertiären Phosphine, Arsine und Stibine des Paraxylols noch nicht dargestellt sind, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis die Herstellung und untersuchte deren Derivate.

---

[1]) Annalen 243, 165.
[2]) Hosseus, Dissertation, Rostock 1892.
[3]) Eisenlohr, Dissertation, Rostock 1893.
[4]) Ohm, Dissertation, Rostock 1891.
[5]) Eifler, Dissertation, Rostock 1894.
[6]) Heine, Dissertation, Rostock 1892.
[7]) v. Karchowski, Dissertation, Rostock 1891.
[8]) Hilbenz, Dissertation, Rostock 1895 und Berichte XX, 49 und 52.

Experimenteller Theil.

I. p-Trixylylphosphin und seine Derivate.

p-Trixylylphosphin

$C_6H_4(CH_3)_2P.$

wird nach folgender Reaktionsgleichung erhalten:

$$3C_6H_3(CH_3)_2Br + PCl_3 + 6Na =$$
$$3NaBr + 3NaCl + [C_6H_3(CH_3)_2]_3P.$$

Eine Hauptbedingung für den günstigen Verlauf der Reaktion ist völlige Reinheit und völliges Freisein von Wasser der angewandten Substanzen.

Monobromparaxylol wurde dargestellt durch tropfenweises Einträufeln der berechneten Menge Brom in mit Eis gekühltes und mit wenig Jod versetztes Paraxyloi im Dunkeln. Die entstandene dunkelbraune, die Augen heftig angreifende Flüssigkeit, kann auf zwei Arten gereinigt werden. Bei der einen Methode wird das mit Wasser gewaschene Produkt längere Zeit am umgekehrten Kühler mit alkoholischem Schwefelnatrium gekocht. Nach dem Fraktioniren erhält man eine bei 200—204° C. destillirende, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt.

Nach der anderen Art wird das Product mit verdünnter Natronlauge so lange geschüttelt bis Entfärbung eingetreten ist. Alsdann wird mit destillirtem

Wasser ausgewaschen und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium durch fractionirte Destillation gereinigt.

Es ist eine bei 204° C. übergehende, angenehm aromatisch riechende, das Licht brechende, wasserhelle Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Die Ausbeute ist bei genauem Arbeiten fast quantitativ.

Von käuflichen Phosphorchlorür wurde nur der bei 74° C. übergehende Theil zur Synthese benutzt.

Zur Darstellung des p-Trixylylphosphins wurden in einem vollständig trockenen, mit einem Rückflusskühler verbundenen Glaskolben ein Molekül Phosphortrichlorid (20 gr) und drei Moleküle Monobromparaxylol (80,5 gr), welche in der vierfachen Menge Benzol gelöst waren und 40 gr Natrium, der zweifachen der berechneten Menge, gebracht. Die Anwendung von mehr Benzol verlangsamt die Reaktion.

Beim Erwärmen tritt eine anfangs langsam, dann aber sehr heftig werdende Reaktion ein. Manchmal verläuft dieselbe so plötzlich und heftig, dass das im Kolben befindliche Natrium zum Glühen kommt, und Explosionsgefahr nicht ausgeschlossen ist.

Je langsamer die Reaktion verläuft und je weniger Erhitzung dabei auftritt, desto mehr Ausbeute erhält man. Beim guten Verlauf beträgt dieselbe 50—55 %.

Es empfiehlt sich daher das gut von der Kruste gereinigte und unter Benzol in kleine Scheibchen zerschnittene Natrium nur in kleinen, jeweils 5 gr schweren Portionen zuzugeben und mit dem Zusetzen von neuen Natriummengen so lange zu warten bis das schon im Kolben befindliche fast zerfallen ist.

In 10 bis 12 Stunden ist die Reaktion beendet, was man daran erkennen kann, dass frische Natriumscheibchen nicht mehr angegriffen werden. Die Flüssigkeit hat sich nun getrübt und eine gelbe

Färbung angenommen. Das Natrium ist vollständig zerfallen und hat sich am Boden des Gefässes als dunkelbraunes Halogennatrium abgesetzt. Man filtrirt die Benzollösung ab, kocht mehrmals den Rückstand mit wasserfreiem Benzol aus und destillirt von den vereinigten Auszügen das Benzol fast vollständig ab. Es hinterbleibt eine dunkelbraune Lösung, die in einer Glasschale zur Trockene verdampft wird. Die zurückbleibende unangenehm riechende, braune krystallinische Masse wird mit absolutem Alkohol übergossen, der den grössten Theil der Verunreinigungen auflöst. Das p-Trixylylphosphin bleibt als weissgelbes flockiges Pulver zurück und wird alsdann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, oder aus einem Gemisch von Petroläther, Alkohol und wenig Benzol als glänzend weisse, geruchlose Nädelchen erhalten.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$P \cdot (C_8H_9)_3$$

also das gesuchte p-Trixylylphosphin.

0,3452 gr Substanz lieferten 1,0533 CO_2 und 0,2527 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 83,23 %	83,19 %
H = 7,80 %	8,11 %

Zur Phosphorbestimmung verfuhr ich nach Michaelis und Gentzken.

Die Substanz wurde in einem Schiffchen mit feinkörnigem Natronkalk und Aetzkalk überdeckt und in eine etwa 11 mm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glas geschoben. Vor der Substanz befand sich eine circa 12—14 cm lange Schicht Aetzkalk, hinter der Substanz eine 8 cm lange Aetzkalkschicht und zwar ohne aufgeklopften Kanal. Die Röhre wurde dann ganz allmählich von beiden Enden nach der Mitte fortschreitend erhitzt und

gleichzeitig zuerst ein langsamer Luftstrom, später ein Sauerstoffstrom so durchgeleitet, dass die Substanz ohne sichtbare Entzündung verbrannte. Der Phosphor wurde aus der salpetersauren Lösung des Röhreninhaltes mit molybdänsaurem Ammon gefällt. Das phosphormolybdänsaure Ammonium wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und alsdann mit dem Magnesiumgemisch als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt und nach dem Glühen gewogen.

0,5498 gr lieferten 0,1746 $Mg_2P_2O_4$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 8,95 %	8,85 %

Der Schmelzpunkt des p-Trixylylphosphin liegt bei 155° C. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Eisessig schwer in Alkohol und Petroläther.

Die Halogenadditionsprodukte bilden sich sehr leicht, sind aber ausserordentlich unbeständig. Das Chlorid versuchte ich darzustellen durch Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Lösung des Phosphins in Petroläther; ebenso das Bromid durch Zusetzen der berechneten Menge Brom in Petrolätherlösung zum Phosphin, das auch in Petroläther gelöst war:

Sowohl das Chlorid wie Bromid waren gelbweisse Niederschläge, die an der Luft sofort zu einer braunen, schwierigen Masse zerflossen.

Mit Quecksilberchlorid bildet das p-Trixylylphosphin die Doppelverbindung:

p-Trixylylphosphinquecksilberchlorid.

$(C_8H_9)_3P \cdot HgCl_2$.

Zur berechneten Menge, in heissem Alkohol gelösten p-Trixylylphosphin wurde die berechnete

Menge Sublimat gleichfalls in heissem Alkohol gelöst, gegeben.

Nach dem Erkalten scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurde.

Zur Quecksilberbestimmung löste ich die Verbindung in heissem Eisessig und leitete in der Wärme Schwefelwasserstoff ein, bis alles Quecksilber als Quecksilbersulfid gefällt war.

0.1936 gr p-Trixylylphosphinquecksilberchlorid ergaben 0,0730 HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 32,41 %	32,29 %

p-Trixylylphosphinquecksilberchlorid schmilzt bei 256 ° C.

Es ist unlöslich in Petroläther, Benzol und Aether, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

p-Trixylylphosphinoxyd.

$(C_8H_9)_3 \cdot P : O.$

Das schlammige, gelbweiss, leicht zersetzliche p-Trixylylphosphinbromid wurde sofort nach dem Abfiltriren des Petroläthers in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge versetzt, wodurch das Brom als Bromkalium ausgefällt wird und sich am Boden absetzt. Nach dem Abfiltriren desselben dampfte ich den Alkohol etwas ab und goss alsdann die Lösung in viel Wasser. Es bildete sich sofort ein weisser Niederschlag, der sich schwer abfiltriren liess, sich aber durch anhaltendes kräftiges Schütteln zu einem breiigen Klumpen zusammenballte. Durch Aufstreichen auf den Thonteller und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser erhält man das Oxyd in rein weissen Kryställchen.

0,2425 gr Substanz ergaben 0,7073 CO_2 und 0,1631 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,55 %	79,54 %
H = 7,45 %	7,46 %

Der Schmelzpunkt liegt bei 173° C.

Das Oxyd ist löslich in Alkohol, Aether. Benzol und heissem, wässerigem Alkohol.

Es tritt hier wie auch bei den folgenden Salzen die Fünfwerthigkeit des Phosphors deutlich zu Tage.

Im p-Trixylylphosphin ist er mit drei Valenzen gebunden, während der in Oxyd und Sulfid noch an das zweiwerthige Sauerstoff- resp. Schwefelatom, in den Alkyladditionsprodukten noch mit einer Valenz an den einwerthigen Alkylrest und an ein einwerthiges Halogenatom gebunden ist.

Mit Schwefel verbindet sich das p-Trixylylphosphin zu dem:

p-Trixylylphosphinsulfid.

$(C_8H_9)_3P : S.$

Erhitzt man die berechneten Mengen von p-Trixylylphosphin mit zerkleinertem Stangenschwefel in Schwefelkohlenstofflösung in einem Kolben mit Rückflusskühler circa 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade, so hinterbleibt das p-Trixylylphosphinsulfid nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs als weissgelbe, hornartige, durchsichtige Masse, die durch Reiben mit Alkohol zu einem weissen krystallinischen Pulver wird. Ist überschüssiger Schwefel angewandt, so ist derselbe sehr schwer zu entfernen; es empfiehlt sich daher genau die berechneten Mengen oder besser noch etwas weniger Schwefel zu nehmen. Durch öfteres Umkrystallisiren erhält man kleine weisse Kryställchen.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die abgewogene Menge des Sulfids mit rauchender Salpetersäure in geschlossenem Rohr auf 150° C. erhitzt und als Bariumsulfat gewogen.

0,3261 gr Substanz ergaben 0,2020 gr $BaSo_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,46 %	8,52 %.

Das Sulfid ist leicht löslich in Benzol und Alkohol und schmilzt bei 170° C.

Mit Halogenalkylen und Benzylchlorid bildet das p-Trixylylphosphin leicht Additionsproducte.

p-Trixylylmethylphosphoniumjodid.

$$(C_8H_9)_3P\begin{matrix}CH_3\\J.\end{matrix}$$

Erhitzt man das p-Trixylylphosphin längere Zeit am Rückflusskühler mit überschüssigem Methyljodid, in dem es sich leicht löst, so bildet sich das p-Trixylylmethylphosphoniumjodid. Zu Anfang der Reaction setzen sich an den Wänden des Kolbens weisse Kryställchen von Trixylylphosphin ab, die öfters durch Umschütteln abgelöst werden müssen. Nach und nach verschwinden die Kryställchen und es bilden sich ölige Tropfen, die von den Wandungen ablaufen. Das p-Trixylylmethylphosphoniumjodid hat sich nach circa 4 bis 5 Stunden gebildet. Es wird alsdann das überschüssige Methyljodid durch Abdestilliren entfernt und die hinterbleibende dickölige Flüssigkeit mehrmals mit wasserfreiem Aether kräftig geschüttelt, wodurch sie zu einem weissen krystallinischen Pulver erstarrt. Es wird so lange mit Aether geschüttelt bis alle braunen Verunreinigungen entfernt sind. Alsdann wird das zurückbleibende weisse Pulver durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem es sich

schwer löst, gereinigt und stellt alsdann weisse glänzende Kryställchen dar.

Zur quantitativen Bestimmung des Jod, wurde die heisse wässerige mit wenig Salpetersäure angesäuerte Lösung einfach mit Silbernitrat gefällt.

0,3124 gr Substanz ergaben 0,1497 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 26,02 %	25,89 %.

Es ist löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether, daher letzterer auch zum Reinigen angewandt werden kann.

Schmelzpunkt 169 ° C.

p-Trixylyläthylphosphoniumjodid

$$(C_8H_9)_3P\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$$

wird auf dieselbe Art dargestellt wie das p-Trixylylmethylphosphoniumjodid.

Man erhitzt das Phosphin 4—5 Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler mit Jodäthyl. Nach dem Abdestilliren des im Ueberschuss angewandten Jodäthyl und Auswaschen des Rückstandes mit wasserfreiem Aether erhält man das p-Trixylyläthylphosphoniumjodid durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen glänzenden weissen Krystallen.

Die Jodbestimmung wurde durch direktes Fällen der heissen, wässerigen mit wenig Salpetersäure versetzten Lösung mit Silbernitrat ausgeführt.

0,3298 gr Substanz ergaben 0,1538 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 25,29 %	25,19 %

Der Schmelzpunkt liegt bei 220 ° C.

Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer wie die entsprechende Methyljodidverbindung in Wasser, unlöslich in Aether.

Kocht man eine wässerige Lösung einer der beiden Jodide mit frisch gefälltem Silberchlorid und filtrirt von dem unlöslichen Theil ab, so entsteht nach dem Eindampfen des Filtrats zur Trockene eine weisse emaillartige Masse, die durch Reiben krystallinisch wird. Es ist dies das p-Trixylmethyl, resp. Aethylphosphoniumchlorid. Löst man z. B. letzteres mit absolutem Alkohol und versetzt mit viel wasserfreiem Aether, so krystallisirt das

p-Trixylyläthylphosphoniumchlorid

$$(C_8H_9)_3 \begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}$$

als glänzend weisse zu Büscheln vereinigte Täfelchen aus.

Die Chlorbestimmung, die wie die analoge Jodbestimmung ausgeführt wurde, ergab auf das p-Trixylyläthylphosphoniumchlorid stimmende Zahlen.

0,1884 gr Substanz ergab 0,066 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,64 %	8,59 %

Der Schmelzpunkt liegt bei 140 ° C.

In Wasser und Eisessig ist es leicht löslich, in Alkohol schwer, unlöslich in Aether, Petroläther und Benzol.

p-Trixylyläthylphosphoniumplatinchlorid.

$$\left[(C_8H_9)_3P \begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right]_2 Pt \cdot Cl_4.$$

Wird zu einer wässerigen Lösung des p-Trixylyläthylphosphoniumchlorid die berechnete Menge Platinchlorid in wässeriger Lösung zugegeben, so entsteht sofort ein gelbweisser, flockiger Niederschlag von p-Trixylyläthylphosphoniumplatinchlorid. Nach dem Umkrystallisiren aus mit wenig Wasser versetztem heissen Alkohol erhält man glänzende gelbrothe Täfelchen.

Bei der Platinbestimmung wurde das Salz vorsichtig in einem Rose'schen Tiegel verkohlt und alsdann am Gebläse erhitzt unter abwechselndem Einleiten eines Sauerstoff- und Wasserstoffstromes. Wird das Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff unterlassen, so wird der Phosphor nicht vollständig vertrieben, und man erhält zu viel Platin.

0,2819 Substanz ergaben 0,0477 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 16,98 %	16,92 %.

p-Trixylylbenzylphosphoniumchlorid.

$$(C_8H_9)_3P\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl\end{matrix}$$

Es wird wie die entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen durch längeres Erhitzen des in überschüssigem Benzylchlorid löslichen p-Trixylylphosphin auf dem Sandbade am Rückflusskühler, abdestilliren des Benzylchlorids und kräftiges Schütteln des Rückstandes mit wasserfreiem Aether dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man kleine rhombische Säulen, die mit 2,5 Molekülen Wasser krystallisiren.

0,2556 gr Substanz bei 100—120° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet ergaben eine Gewichtsabnahme von 0,0222 gr.

Auf $2^1/_2$ Moleküle Wasser:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,69 %	8,68 %

Die Chlorbestimmung ergab:

0,2334 gr der getrockneten Substanz ergaben 0,0716 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 7,52 %	7,58 %

p-Trixylylbenzylphosphoniumchorid schmilzt bei 124—125° C., löst sich in Alkohol leicht, schwer in Wasser und ist unlöslich in Aether.

II. p-Trixylylarsin und seine Derivate.

p-Trixylylarsin.

$[C_6H_3(CH_3)_2]As.$

Die Synthese des p-Trixylylarsins verläuft in analoger Weise wie die des p-Trixylylphosphins:

$$3C_6H_3(CH_3)_2Br + AsCl_3 + 6Na =$$
$$3NaCl + 3NaBr + [C_6H_3(CH_3)_2]_3As.$$

61 gr Monobromparaxylol (3 Moleküle) wurden in ätherischer Lösung mit 20 gr Arsentrichlorid (1 Molekül) und 30 gr Natrium, der doppelten als berechneten Menge, versetzt und in einem Glaskolben mit Rückflusskühler 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf einer Stunde wird die Reaktion sichtbar und verläuft während der oben angegebenen Zeit ruhig zu Ende. Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht nöthig, trägt aber zum rascheren Verlauf der Synthese bei. Dass die Reaktion beendet ist, lässt sich leicht daran erkennen, dass frisch geschnittene Natriumscheibchen nicht mehr angegriffen werden.

Die angewandten Substanzen und Gefässe müssen alle möglichst von Feuchtigkeit befreit werden, was viel zu einer guten Ausbeute und gutem Verlauf der Synthese beiträgt.

Das Monobromparaxylol wurde auf dieselbe Weise, wie beim p-Trixylylphosphin angegeben dargestellt und über Chlorcalcium aufbewahrt.

Das Arsentrichlorid wurde kurz vordem es gebraucht wurde fraktionirt und nur der bei 134° C. übergehende Theil zu Synthese angewandt.

Der Aether wurde über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt. Da die Reaktion sehr ruhig und ohne bedeutende Erwärmung verlief, so konnte hier das gut von der Kruste gereinigte und in kleine Scheiben zerschnittene Natrium auf einmal zugegeben werden.

Nach Beendigung der Reaktion war das Natrium fast vollständig zu dunkelblauem Halogennatrium zerfallen.

Nach dem Abfiltriren des überstehenden, hellgelb gefärbten Aethers, wurden die blauen Kochsalzrückstände mehrmals mit heissem wasserfreien Aether ausgezogen und von den gereinigten Auszügen der Aether durch Destillation wiedergewonnen. Es hinterblieb im Kolben nach dem Erkalten eine hellgelbe, aus feinen Nädelchen bestehende Krystallmasse von eigenthümlichem angenehm an Coriander erinnernden Geruch. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Lösung von 2 Theilen Petroläther, 1 Theil Alkohol und 0,5 Theilen Benzol erhielt ich glänzend weisse, geruchlose lange Krystallnadeln, die häufig zu Drusen vereinigt waren.

Die Ausbeute betrug 55—60 %.

Die mit Bleichromat und Kupferoxyd ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,2118 gr Substanz lieferten 0,5722 CO_2 und 0,1348 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,84 %	73,68 %
H = 6,92 %	7,03 % .

Die Arsenbestimmung führte ich nach den Angaben von Michaelis und La Coste aus.

Die Substanz wurde hierbei in einer etwa 8 mm weiten Röhre von schwer schmelzbarem Glase mit feinkörnigem Natronkalk gemischt und unter Ueberleiten eines langsamen Sauerstoffstroms verbrannt. Das Arsen wurde aus der salzsauren Lösung des Röhreninhaltes durch Schwefelwasserstoff gefällt, in rauchender Salpetersäure gelöst und als pyroarsensaures Magnesium gewogen.

0,3112 gr Substanz ergaben 0,1233 $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
As = 19,23 %	19,17 %

Der Schmelzpunkt des p-Trixylylarsins liegt bei 157 ° C.

In Aether, Chloroform, Benzol ist das p-Trixylylarsin sehr leicht löslich, schwer in Alkohol und Petroläther. Ferner löst es sich auch in heisser concentrirter Schwefelsäure. Heisse concentrirte Salpetersäure verwandelt es in eine ölige Flüssigkeit. Salzsäure löst es selbst nicht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr.

Das p-Trixylylarsinoxyd sowohl wie das Sulfid konnte nicht dargestellt werden.

Das Oxyd versuchte ich auf analoge Art wie das p-Trixylylphosphinoxyd und zwar durch Auflösen des sehr leicht zersetzlichen p-Trixylylarsinbromid in Alkohol, Zusetzen von wenig alkoholischer Kalilauge, Abfiltriren von ausgefallenem Bromkalium und Eingiessen des Filtrats in viel Wasser. Es entstand ein weisser Niederschlag der sich bei Schütteln zu einem breiigen Klumpen zusammenballte, aber nicht umkrystallisirt werden konnte.

Bei allen Krystallisationsversuchen erhielt ich immer eine gelbweisse hornartige Masse.

Das p-Trixylylarsinsulfid konnte auch nicht gewonnen werden. Der Versuch, es wie das p-Trixylylphosphinsulfid durch Kochen des Arsins

mit Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung am Rückflusskühler führten zu keinem Resultat. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein gelbweisses Pulver, das in Benzol gelöst den Schwefel zurücklässt. Nach dem Umkrystallisiren erwies es sich als reines p-Trixylylarsin vom Schmelzpunkt 157° C.

Auch Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff, ferner Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse alkoholische Lösung des p-Trixylylarsinbromids führten nicht zum gewünschten Resultat.

Mit Sublimat bildet das p-Trixylylarsin die Doppelverbindung:

p-Trixylylquecksilberchlorid.

$(C_8H_9)_3As \cdot HgCl_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Eingiessen einer Lösung von berechneten Mengen Sublimat in Alkohol in eine Petrolätherlösung des p-Trixylylarsins.

Es fällt sofort ein schwerer weisser krystallinischer Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisirt wird.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers verfuhr ich, wie bei der analogen Phosphorverbindung, indem ich die heisse Lösung des Doppelsalzes in Eisessig Schwefelwasserstoff leitete. Das Quecksilber wird als Schwefelquecksilber gefällt und als solches gewogen.

0,2036 gr Substanz ergaben 0,0712 HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 30,25 %	30,17 %.

Schmelzpunkt bei 236° C.

Das p-Trixylylarsinquecksilberchlorid ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

Mit den Halogenen verbindet sich das Trixylylarsin leicht. Die entstehenden Verbindungen sind doch schon etwas beständiger wie die analogen Phosphorverbindungen.

Das Chlorid konnte, wenn auch nicht ganz rein, so doch schon in analysirbarer Form dargestellt werden, während das Bromid an der Luft sofort zerfliesst.

p - Trixylylarsinchlorid

$(C_8H_9)_3As : Cl_2$

versuchte ich zuerst darzustellen, indem ich in eine Lösung des Arsins in Petroläther trockenes Chlor einleitete.

Es fällt sofort ein hellgelbes Pulver aus, das aber nach dem Verdunsten des Petroläthers sofort an der Luft zerfloss.

Bei einem zweiten Versuch löste ich das p-Trixylylarsin in Schwefelkohlenstoff und leitete bis zur völligen Sättigung trockenes Chlorgas ein. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Exsiccator unter der Luftpumpe hinterblieb eine gelbweisse krystallinische Masse, die nach $CSCl_4$ roch und durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte.

Die Analyse ergab die Formel:

$(C_8H_9)_3AsCl_2$.

0,4215 gr Substanz ergab 0,2725 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,40 %	15,99 %

Mit Alkyljodiden reagirt das p-Trixylylarsin nur theilweise und zwar nur mit dem Methyljodid, während das Aethyljodid keine Verbindung eingeht. Weder längeres Erhitzen des p-Trixylylarsins mit Aethyljodid am Rückflusskühler auf dem Sandbade noch Erhitzen in der Schiessröhre führten zum Ziel.

Nach dem Abdestilliren des Aethyljodid wurden die Krystalle ausgewaschen und erwiesen sich als unverändertes p-Trixylylarsin.

p-Trixylylmethylarsoniumjodid

$$(C_8H_9)_3As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

wird erhalten durch Erhitzen von p-Trixylylarsin mit bedeutendem Ueberschuss von Jodmethyl in einem Glaskolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Während des mehrstündigen Erhitzens setzten sich Krystalle von p-Trixylylarsin an den Wänden des Gefässes ab. Zuerst sind dieselben farblos. Sie müssen durch öfteres Umschütteln von den Wänden abgelöst werden. Später werden die Krystalle dunkler und zerfliessen schnell wieder, bis sie gegen Ende der Reaktion sofort als ölige Tropfen wieder abfliessen. Man erhitzt so lange bis sich nicht krystallinisches mehr an den Wänden ansetzt, was nach 4—5 Stunden der Fall ist.

Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls hinterbleibt eine ölige, dunkelbraune Masse, die durch Schütteln mit wasserfreiem Aether zu einer weissen Masse erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man glänzend-weisse, tafelförmige Krystalle.

Durch Ausfällen des Jod aus der mit Salpetersäure angesäuerten, wässerigen Lösung erhielt ich aus 0,339 gr Substanz 0,1512 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 24,00 %	23,90 %

Das p-Trixylylmethylarsoniumjodid schmilzt bei 157° C., ist unlöslich in Benzol, Aether, Petrol-

äther, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heissem Eisessig, schwer in Wasser.

Das

p-Trixylylmethylarsoniumchlorid

erhielt ich durch Kochen der wässerigen Lösung des p-Trixylylmethylarsoniumjodid mit frisch gefälltem Chlorsilber. Nach dem Abfiltriren und Eindampfen des Filtrats hinterblieb eine emailleartige weisse Masse, die nicht in Krystallen zu erhalten war und daher zur Darstellung des

p-Trixylylmethylarsoniumplatinchlorid

$$\left[(C_8H_9)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right]_2PtCl_4$$

verwandt wurde. Zur wässerigen Lösuug des oben erwähnten Chlorids wurde die berechnete Menge Platinchloridlösung zugegeben. Das Platindoppelsalz fällt sofort als voluminöser hellgelber Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol in schönen hellgelben Kryställchen erhalten wurde.

Die Platinbestimmung wurde im Rose'schen Tiegel ausgeführt, wie beim analogen Phosphin beschrieben.

0,207 gr Substanz ergaben 0,0335 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 16,15 %	16,19 %

p-Trixylylmethylarsoniumplatinchlorid schmilzt bei 250° C., ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in verdünntem Alkohol.

Durch Kochen des p-Trixylylmethylarsoniumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd in wässeriger Lösung erhält man das

p-Trixylylmethylarsoniumhydroxyd

$$(C_8H_9)_3As\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

das nach dem Abfiltriren von dem sich gebildeten Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd und Eindampfen des Filtrats als stark alkalisch reagirender Syrup zurückbleibt. Wird dieser Syrup auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und dann noch vorsichtig auf freiem Feuer erhitzt, so bildet sich das p-Trixylylarsin durch Abspaltung von Methylalkohol zurück:

$$(C_8H_9)_3AsCH_3OH = (C_8H_9)_3As + CH_3OH.$$

Dass sich das Arsin zurückgebildet hatte, wurde nachgewiesen durch die Kohlenwasserstoffbestimmung und die Schmelzpunktbestimmung.

Ferner wurde eine kleine Probe mit Methyljodid gekocht. Es bildete sich das p-Trixylylmethylarsoniumjodid von derselben Krystallform zurück.

Die zu gleicher Zeit im hiesigen Laboratorium gemachten Versuche mit der analogen Phenyl- und Tolylverbindungen ergaben dieselben Resultate.

III. p-Trixylylstibin und seine Derivate.

p-Trixylylstibin

$$[C_6H_3(CH_3)_2]_3Sb$$

bildet sich wie die analoge Phosphor- und Arsenverbindung nach derselben Umsetzungsgleichung:

$$3C_6H_3(CH_3)_2Br + SbCl_3 + 6Na =$$
$$3NaCl + 3NaBr + [C_6H_3(CH_3)_2]_3Sb.$$

Die Darstellungsweise dieses Körpers ist der des p-Trixylylphosphin ganz ähnlich.

Es kommt hier noch mehr wie bei dem Arsin auf völlige Trockenheit der angewandten Substanzen und Gefässe an.

Das zur Synthese gebrauchte Benzol wurde mehrere Tage mit Natrium aufbewahrt und direkt vor dem Ansetzen der Synthese abdestillirt.

Das Monobromparaxylol wurde nach der beim Phosphin angegebenen Art dargestellt.

Das Antimonchlorid wurde vorher destillirt und nur der bei 223 ° C. übergehende Theil angewandt.

Bromparaxylol und Antimontrichlorid wurden mit etwas Benzol zusammen einen Tag über Chlorcalcium aufbewahrt.

Giebt man zu einem Molekül Antimontrichlorid (30 gr) drei Moleküle Bromparaxylol (88,6 gr), beides in etwa der vierfachen Menge Benzol gelöst, die doppelt berechnete Menge Natrium (46 gr), so tritt nach gelindem Erwärmen eine manchmal sehr heftig werdende Reaktion ein, die durch beständiges Kühlen schwer zu reguliren ist. Es ist daher rathsam nicht mit zu grossen Mengen zu arbeiten. Um eine langsamere Reaktion zu erzielen, gab ich das gut von der Kruste gereinigte unter Benzol in kleine Scheibchen zerschnittene Natrium nur in kleinen Portionen zu, und wartete mit der Zugabe von neuen Mengen, bis die vorherige in Halogennatrium übergeführt war.

Nachdem allen Natrium zugegeben und die Hauptreaktion vorüber war, hörte ich mit dem Kühlen auf und überliess die Mischung sich selbst. Zuletzt erhitzte ich noch circa eine Stunde auf dem Wasserbade.

Nach 12 bis 15 Stunden war die Reaktion beendet. Der grösste Theil des Natrium ist zerfallen und hat sich als blauschwarzes Halogennatrium

auf dem Boden des Gefässes abgesetzt. Das überstehende Benzol hat sich gelb gefärbt. Die Lösung wird filtrirt, der Rückstand mehrmals mit heissem wasserfreien Benzol ausgewaschen und vom gesammten Filtrat der grösste Theil des Benzols abdestillirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das p-Trixylylstibin in gelbbraunen Nadelbüscheln aus, die einen sehr unangenehmen Geruch besitzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol, Petroläther und Benzol, oder aus Eisessig erhält man glänzend weisse, filzige geruchlose Nädelchen.

Durch Verbrennen mit chromsauren Blei und Kupferoxyd erhielt ich aus: 0,2873 gr Substanz 0,6967 gr CO_2 und 0,1620 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,20 %	66,13 %
H = 6,20 %	6,23 %.

Bei der Antimonbestimmung wandte ich dasselbe Verfahren, wie bei der Bestimmung des Phosphors in p-Trixylylphosphin an.

Das Antimon wurde aus der salzsauren Lösung des Röhreninhalts durch Schwefelwasserstoff gefällt, zuerst vorsichtig mit verdünnter, dann mit rauchender Salpetersäure oxydirt und als Antimonoxyd gewogen.

0,3266 gr Substanz ergaben 0,1125 Sb_2O_4.

Berechnet:	Gefunden:
Sb = 27,58 %	27,03 %.

p-Trixylylstibin schmilzt bei 172° C. und ist löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, Petroläther, Aether.

Mit Schwefel verbindet sich das Trixylylstibin nicht, ebenso nicht mehr mit dem Alkyljodid.

Das p-Trixylylstibinsulfid versuchte ich darzustellen durch Erhitzen des Stibins in Schwefelkohlenstofflösung in einem Kolben am Rückfluss-

kühler. Der Schwefel addirte sich nicht zu; ebenso wenig bei Erhitzen der oben genannten Substanzen in der Schiessröhre. Ich versuchte nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte alkoholische Lösung von p-Trixylylchlorid zum Ziel zu kommen.

Der Schwefelwasserstoff wirkte aber nicht ein, sondern es hinterblieb nach dem Verdunsten des Alkohols das p-Trixylylstibinchlorid. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in die heisse alkoholische Lösung von p-Trixylylchorid- resp. Bromid tritt eine Reduktion der Halogenverbindung nach folgender Gleichung ein:

$$(C_8H_9)_3SbCl_2 + H_2S = (C_8H_9)_3Sb + S + 2HCl.$$

Es kann dieses Verfahren mit Vortheil zur Reingewinnung des p-Trixylylstibins verwandt werden.

Beim Versetzen des p-Trixylylstibin in heisser alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Sublimat, gleichfalls in heissem Alkohol gelöst, erhielt ich nicht das p-Trixylylstibinquecksilberchlorid $(C_8H_9)_3SbHgCl_2$, sondern es schieden sich beim Verdampfen des Aethers lange, seidenglänzende Nadeln aus, die sich als das schon von Thévenot[1]) gefundene Xylylquecksilberchlorid: $C_6H_3(CH_3)_2HgCl$ erwiesen. Der Schmelzpunkt derselben war 185° C.

Die Analyse ergab;

0,3182 gr Substanz ergab 0,2166 gr HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 58,73 %	58,67 %

p-Trixylylstibinchlorid.

$(C_8H_9)_3Sb \cdot Cl_2$.

Zu einer Lösung des Stibins in Chloroform wurde trockenes Chlor geleitet bis zur Sättigung.

[1]) Dissertation. Rostock 1894.

Die Lösung wurde citronengelb. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Chlor und Chloroforms hinterblieben kleine weisse Kryställchen die aus Alkohol und wenig Chloroform umkrystallisirt wurden.

0,2941 gr Substanz ergab 0,1648 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,03 %	13.83 %

p-Trixylylchlorid schmilzt bei 234 ° C., ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

p-Trixylylstibinbromid.

$(C_8H_9)_3Sb \cdot Br_2$.

In einer Lösung des p-Trixylylstibins in Aether oder Petroläther wurde die berechnte Menge Brom in Aether, resp. Petrolätherlösung tropfenweise zugegeben. Es fällt sofort ein weisser, anfangs flockiger, dann mehr krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Entfernen des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt, ein weisses krystallinisches Pulver darstellt.

0,2376 gr p-Trixylylstibinbromid ergab 0,1550 AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 26,89 %	26,85 %

p-Trixylylstibinbromid schmilzt bei 241 ° C und ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether, Petroläther, Alkohol, unlöslich in Wasser.

p-Trixylylstibinoxyd.

$(C_8H_9)_3Sb : O$

wurde wie das Trixylylphosphinoxyd durch Ausfällen des Broms aus der alkoholischen Lösung des p-Trixylylstibinbromids mit alkoholischer Kalilauge, Eingiessen des Filtrats in viel Wasser dargestellt.

Es fällt sofort ein weisser fein krystallinischer Niederschlag, der durch Schütteln zu einem Brei zusammenballt.

Durch Aufstreichen auf dem Thontеller und Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser erhält man weisse Krystallnadelchen, die bei 235° C. schmelzen.

0,2314 gr mit Bleichromat verbrannt ergaben 0,5411 gr CO_2 und 0,1266 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,85 %	C = 63,74 %
H = 5,98 %	H = 6,07 %

Trixylylstibinoxyd ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Bei der Vergleichung der bekannten tertiären Phosphine, Arsine und Stibine zeigt sich sowohl in ihren Darstellungsmethoden, als ihren Derivaten eine grosse Regelmässigkeit. Alle können nach der von Michaelis und Reese aufgefundenen Synthese durch Behandeln der homologen Benzolbromide mit Metallchloriden und Natrium gewonnen werden.

Bei der Darstellung der Phosphine tritt die Reaktion meist erst beim Erwärmen, oft erst nach längerer Zeit, dann aber manchmal mit sehr grosser Heftigkeit ein, so dass die Gewinnung derselben zuweilen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Bei den Arsinen verläuft die Reaktion meist sehr ruhig und ohne Anwendung von Wärme. Die Stibinsynthese steht in der Mitte zwischen der der Phosphinen und Arsinen. Es bildet sich bei ihrer Darstellung machmal Stibinbromid resp. -chlorid. Es beruht dies darauf, dass das freie Stibin sehr

grosse Affinität zum Chlor besitzt und daher ähnlich wie Natrium wirkt:

$$SbCl_3 + 3C_6H_5Cl + 2Na_2 = (C_6H_5)_3SbCl_2 + 4NaCl.$$

Die Reinheit und Wasserfreiheit der Substanzen und Gefässe ist zum guten Verlauf und guter Ausbeute besonders bei den Phosphinen und Stibinen durchaus nöthig. Das zur Anwendung kommende Lösungsmittel spielt auch eine Rolle. Bei den Arsinen kann meist Aether genommen werden, während bei den Phosphinen und Stibinen meist Benzol wegen seines höheren Siedepunktes zur Anwendung kommt.

Eine Schmelzpunktregelmässigkeit lässt sich nur bei wenigen constatiren, so steigt der Schmelzpunkt bei den Phenylverbindungen vom Stibin zum Phosphin:

Triphenylstibin: Sch. P. 48 ° C.
Triphenylarsin: „ „ 58—59 ° C.
Triphenylphosphin: „ „ 75—76 ° C.

Ebenso bei den Mesitylverbindungen:

Trimesitylstibin: Sch. P. 133 ° C.
Trimesitylarsin: „ „ 170 ° C.
Trimesitylphosphin: „ „ 205—206 ° C.

Dagegen steigt er bei den p-Trixylylverbindungen vom Phosphin zum Stibin:

p-Trixylylphosphin: Sch. P. 155 ° C.
p-Trixylylarsin: „ „ 157 ° C.
p-Trixylylstibin: „ „ 172 ° C.

Bei den andern findet keine Regelmässigkeit statt. Eine grosse Gesetzmässigkeit tritt bei den Derivaten auf. Die meisten bilden mit Sublimat eine Quecksilberdoppeltverbindung von der allgemeinen Formel: $(Rd)_3XHgCl_2$. Bei Para- und Metatritolylstibin, sowie bei Paratrixylylstibin tritt eine eigenthümliche Umlagerung ein. Es bildet sich Quecksilbertolylchlorid: $C_6H_4(CH_3)HgCl$, resp. Quecksilberxylylchlorid: $C_6H_3(CH_3)_2HgCl$.

Mit den Halogenen verbinden sich die Phosphine sehr leicht, aber nur zu äusserst unbeständigen Verbindungen, die meist schon an der Luft, immer aber durch Wasser, sofort in die Oxychloride, Hydroxyde oder Oxyde verwandelt werden.

Mit den Arsinen bilden sich schon zum Theil krystallinische und analysirbare Verbindungen, die auch noch durch Wasser zersetzt werden, und leicht in krystallisirbare Oxychloride übergehen.

Mit den Stibinen entstehen beständige, nicht durch Wasser zersetzbare Verbindungen.

Bei dem Metatrixylylstibin und Trimesitylstibin liegt der seltene Fall vor, dass die Schmelzpunkte mit steigendem Molekülargewichte fallen:

m-Trixylylstibinchlorid: Sch. P. 296 ° C.
m-Trixylylstibinbromid: „ „ 209 ° C.
m-Trixylylstibinjodid: „ „ 150 ° C.

Trimesitylstibinchlorid: Sch. P. 253 ° C.
Trimesitylstibinbromid: „ „ 201 ° C.

Bei Triphenylstibin, Ortho- und Para-Tritolylstibin steigt der Schmelzpunkt vom Chlorid zum Bromid und fällt wieder beim Jodid.

Die Oxyde werden alle durch Behandeln der Halogenverbindungen mit alkoholischer Kalilauge und Eintragen in viel Wasser dargestellt. Bei vielen bilden sie nur harzige Massen, die nicht krystallinisch erhalten werden können, so beim Triphenylphosphinarsin und -stibin, p-Tritolylarsin, p-Trixylylarsin, Trianisylarsin und Triphenetylarsin. Die andern bilden gut krystallisirende Oxyde.

Mit Schwefel reagiren die wenigsten. Die angewandten Wege zur Darstellung sind direktes Kochen der Substanzen mit Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung oder Erhitzen im geschlossenen

Rohr, oder Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erhitzte alkoholische Lösung der Bromide.

Bei letzterem Versuch werden Triphenylstibinchlorid, Paratritolylstibinbromid und Paratrixylylstibinbromid durch Schwefelwasserstoff zu den Stibinen reducirt.

$$(C_8H_9)_3Sb \cdot Br_2 + H_2S = (C_8H_9)_3Sb + 2HBr + S.$$

Am besten bilden sich die Sulfide bei den Phosphinen, so bildet p-Trixylylphosphin ein Sulfid des Arsin und Stibin nicht. Ebenso ist es bei Tripseudocumylphosphin, Arsin und Stibin. Von den 3 isomeren Tritotylstibinen ist das Sulfid der Orthoverbindung bekannt. Die der Meta- und Paraverbindung existiren nicht. Von Trimesitylverbindungen, Trianisylarsin und Triphenetylarsin sind keine Sulfide bekannt.

Während die Stibine sehr beständige, die Arsine weniger beständige und die Phosphine sehr leicht zersetzliche Halogenverbindungen bilden, verhält es sich mit der Additionsfähigkeit zu Alkyljodiden gerade umgekehrt.

Die Phosphoniumverbindungen bilden sich sehr leicht und es sind von einzelnen die Verbindungen von Methyljodid bis Amyljodid dargestellt. Soden hat das Triphenylmethyl - äthyl - propyl - isopropyl-isobutyl-isoamylphosphoniumjodid, Ohm das Tritolylmethyl bis Isobutylphosphoniumjodid dargestellt. Die Additionsfähigkeit nimmt vom Methyljodid zu den höheren Homologen ab, ebenso ihre Löslichkeit in Wasser.

Die Arsoniumverbindungen glaubte man früher nicht darstellen zu können. La Coste erhitzte die beiden Komponenten im Einschmelzrohr auf 100° längere Zeit. Michaelis und Gimborn zeigten aber später, dass der Fehler an der Anwendung der

hohen Temperatur lag, und dass das anfangs gebildete Additionsprodukt sich wieder an seine Komponenten gespaltet haben musste. Sie erhitzten Triphenylarsin mit Jodalkyl auf dem Dampfbade am Rückflusskühler und erhielten auf diese Art das Methyl- und Aethyladditionsprodukt. Die Metaverbindung reagirte am besten. So hat Eisenlohr von Metatritolylarsin die Methyl-propyl-isopropylverbindung dargestellt, während bei den meisten andern nur die Methyljodidverbindung bekannt ist.

Die Darstellung der Stiboniumverbindung ist noch nicht geglückt. Gimborn, der Versuche mit Triphenylstibin und Jodäthyl machte, erhielt einen hellen und einen gelben Körper. Das gewünschte Triphenyläthylstiboniumjodid war aber keine der beiden Verbindungen, sondern die Analyse wies bei ersterem auf eine Distibinverbindung mit der Formel:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3SbJ\\ |\\ (C_6H_5)_3SbJ\end{matrix}$$

bei letzterer auf Phenyläthylstibinjodid:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!Sb\cdot J$$

hin.

Phosphonium wie Arsoniumverbindungen sind in Aether unlöslich und gehen durch Kochen ihrer Lösungen mit frisch gefälltem Silberoxyd in die Hydroxydverbindung über:

$$(Rd)_3XCH_3J + AgOH = AgJ + (Rd)_3XCH_3OH.$$

Es sind dies dicke, ölige Flüssigkeiten von stark basischem Charakter. Michaelis und Soden zeigen, dass das Triphenylmethylphosphoniumjodid durch Einwirken von feuchtem Silberoxyd zwar intermediär das Hydroxyd bildet, aber dann gleich

unter Abspaltung von Benzol in das Diphenylmethylphosphinoxyd übergeht.

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + AgOH = (C_6H_5)_3P\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + AgJ$$

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} - (C_6H_5)_2P\begin{matrix}CH_3\\O\end{matrix} + C_6H_6$$

Ohm stellte das p-Ditolylmethylphosphinoxyd auf dieselbe Art, sowie auch durch Behandeln des p-Tritolylmethylphosphoniumjodids mit Kalilauge dar.

Nach Gimborn verhält sich das Triphenylmethylarsoniumjodid ähnlich. Es stellt dies die interessante Thatsache fest, dass die Alkylreste sobald einmal der Phosphor oder das Arsen umlagert ist, grössere Affinität zu den beiden Elementen haben wie der Phenyl- resp. Tolylrest.

Verdampft man die Hydroxydverbindungen auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene und erhitzt sie vorsichtig auf freiem Feuer, so spaltet sich einfach Alkylhydroxyd ab, was bei Versuchen mit p-Trixylylarsin [1]) von mir und beim Triphenylarsin von Oberholtzer [2]) nachgewiesen wurde.

Eisenlohr sucht zwar bei dem Metatritolylarsin nachzuweisen, dass durch Erwärmen von Metatritolylmethylarsoniumhydroxyd sich Wasser abspaltet unter Bildung von Metatritolylmethylarsoniumoxyd:

$$\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3OH\\(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3OH\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3\\(C_6H_4CH_3)_3AsCH_3\end{matrix}\Big\rangle O + H_2O$$

---

[1]) Siehe diese Dissertation.
[2]) Dissertation. Rostock 1895.

Es liegt hier aber offenbar eine Verwechslung mit dem Tritolylarsin vor, da der Schmelzpunkt des angeblichen Oxyd (96 ° C.) mit dem des Metatritolylarsins zusammenfällt und die mit dem analogen Triphenylarsin und p - Trixylylarsin angestellten Versuche zu denselben Resultaten führte.

Versetzt man die Lösung der Hydroxyde mit verdünnter Salzsäure, oder kocht man die Alkyljodidverbindungen mit frisch gefälltem Silberchlorid, so erhält man die Alkylchloridverbindung meist als emailleartige, weisse Masse. Alle Chloride geben mit Platinchlorid hübsch krystallisirte Platindoppelverbindungen.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Michaelis für die vielfache Anregung und freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.